第 38 卷第 3 期 工 程 热 物 理 学 报 Vol.38, No.3
2017 年 3 月 JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS Mar., 2017

航空替代燃料低温氧化实验与模型研究

王丙寅[1,2] 刘岳曦[1,2] 潘冠福[1,2] 翁俊桀[1] 田振玉[1,2]

(1. 中国科学院工程热物理研究所，北京 100190；
2. 中国科学院大学，北京 100190)

摘 要 在射流搅拌反应器中开展了常压航空煤油替代燃料的低温 (500～1100 K) 氧化实验研究。利用气相色谱和气质联用仪测得了 34 个物种的摩尔分数曲线。通过研究芳烃和正癸烷间的耦合作用阐述了替代燃料低温区负温度系数效应对燃料燃烧特性的影响，揭示了实际航空燃料的低温自动点火机理。建立包括 975 物种和 5920 反应的亚琛替代燃料的动力学模型，并利用该模型准确地预测实际燃料燃烧的点火延迟等。实验和模拟得到的结果有助于理解燃气轮机低温点火过程。

关键词 替代燃料；射流搅拌反应器；低温氧化；负温度系数；污染物形成路径
中图分类号: TK124 **文献标识码**: A **文章编号**: 0253–231X(2017)03–0648–09

Experimental and Modeling Study of Low Temperature Oxidation of Surrogate

WANG Bing-Yin[1,2] LIU Yue-Xi[1,2] PAN Guan-Fu[1,2] WENG Jun-Jie[1] TIAN Zhen-Yu[1,2]

(1. *Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China;*
2. *University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

Abstract The low temperature oxidation of neat 1,3,5-trimethylbenzene (TMB135) and n-decane/TMB135 mixture as a surrogate has been investigated in a jet-stirred reactor at 500～1100 K and atmospheric pressure. Mole fraction profiles of 34 species including light hydrocarbons, oxygenated and aromatic compounds were detected by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry techniques. The low temperature chemistry of the surrogate was analyzed in the NTC region through the coupling effect of n-decane and aromatics. A detailed kinetic mechanism involving 975 species and 5920 reactions was developed and a reasonable prediction was obtained for the measured data in this work and previously reported data of ignition delay times. These results will benefit for further combustion study of practical fuels, particularly for the autoignition at low temperature in gas turbine.

Key words surrogate; JSR; low temperature oxidation; NTC; PAH

0 引 言

作为液体运输燃料的重要组成部分，航空煤油常用作民用和军用航空动力装置的常规燃料。发展能够准确描述航空煤油燃烧特性的详细动力学模型对提高燃烧效率和减少污染物排放至关重要。然而，航空煤油由成百上千种碳氢化合物组成，其主要成分覆盖直链烷烃、支链烷烃、环烷烃和芳烃等不同化学组分 [1]。实际航空燃料通过石油化工加工提取原油而成，很少有单个异构体种类在体积占比上超过 10%。鉴于航空煤油的复杂特性和为了减小实际燃料的模型尺寸，包含芳烃化合物等代表性成分的替代燃料被广泛应用于模拟实际航空煤油的燃烧研究 [2]。

在替代燃料中，亚琛替代燃料是最简单的一种，它是由体积比 80%正癸烷和 20% 1.3.5- 三甲苯 (TMB135)[3] 构成，其 H/C 比 (2.0) 非常接近于军用燃气轮机的航空煤油 JP-8 的 1.92。亚琛燃料是能够重现 JP-8 燃料在燃气轮机燃烧过程中非预混火焰猝灭临界条件、航煤自动点火和准确预测形成碳黑体积分数最好的替代燃料 [3]。亚琛燃料之所以选择 TMB135 作为芳烃代表组分是因为其对称的分子结构允许模型的简化。TMB135 也被用作增加替代燃料的重均分子量以使其不受控于燃料氧化活性，同时其碳黑形成特性更接近实际燃料。

已报道的亚琛燃料和均三甲苯研究主要集中于激波管 [4]、层流预混火焰 [5] 和对冲扩散火焰 [6] 宏观燃烧特性。作为亚琛燃料的主要组分，TMB135

收稿日期: 2016-12-10; **修订日期**: 2017-02-22
基金项目: 国家自然科学基金 (No.51476168/91541102); 中组部青年千人计划
作者简介: 王丙寅 (1986–)，男，博士生，主要从事替代燃料燃烧反应动力学研究。 **通信作者**: 田振玉，研究员，tianzhenyu@iet.cn

的燃烧研究局限于扩散火焰猝灭极限 [7]、点火延迟时间 [8]、层流火焰传播速度和高温流动管氧化 [9]。Won 等 [10] 发现 TMB135/空气扩散火焰的猝灭极限是由燃料分子结构控制的形成自由基池能力决定的。Gudiyella 等 [11] 研究了 TMB135 在温度范围为 1017~1646 K、压力为 2 和 5 MPa 和当量比从 0.51 到 1.86 的实验条件下反射式激波管中燃烧特性，并测量了物种分布曲线构建了均三甲苯的动力学模型。Ji 等 [12] 和 Hui 等 [13] 分别研究了 TMB135/空气层流预混火焰 (对冲火焰，常压，353 K) 的火焰传播速度和 TMB135/O_2/N_2 混合物 ($\Phi = 0.8 \sim 1.6$ 在 400 K 和 700 K) 的预混火焰猝灭极限。最近，Diévart 等 [14] 研究了 TMB135 在 1.25 MPa 高压流动管氧化特性，测量其反射激波管中的点火延迟时间和层流火焰传播速度，并其根据实验结果发展提出了 TMB135 模型，并其被认为是当前能最全面准确的模型。实验结果表明单纯的 TMB135 燃料在负温度系数 (NTC) 区间没有反应活性。然而，实验方面缺少关于亚琛燃料和 TMB135 在常压富燃条件低温氧化实验数据，实际燃料的低温氧化与自动点火和碳黑前驱体等密切相关。另外，目前还缺少准确描述替代燃料从低温到高温的详细动力学模型，且对负温度系数区影响自动点火和碳黑形成等机理尚不清楚。

本文研究了纯 TMB135 和正癸烷/TMB135 混合燃料在常压 500~1100 K 温度范围内射流搅拌反应器 (JSR) 的低温氧化特性。实验通过气相色谱和气质联用仪检测到 34 种物种。基于实验观测结果并结合前人动力学模型，提出了可准确模拟纯 TMB135 和亚琛燃料的详细动力学模型。实验和模拟结果不仅丰富了 TMB135 和亚琛燃料的实验数据，而且为描述 JP-8 航空煤油实际燃烧过程中的低温自动点火临界条件和碳黑体积分数预测提供了理论依据和实验指导。

1 实验和模拟

1.1 实验装置与条件

实验是在内径 50 mm 的球形熔融石英射流搅拌反应器中研究的，设定的实验条件是常压富燃条件下 500~1100 K 温度范围，温度间隔 25 K。实验里 1.0%汽化后的纯 TMB135 或正癸烷/TMB135 亚琛替代燃料 (77%/23% 摩尔比) 和 6.0%或 7.2% O_2 (分别对应富燃 $\Phi = 2.0$) 以固定总流量 1000.00 mL/min (standard cubic centimeter per minute) 引入反应器中。实验条件见表 1。

表 1 实验条件

Table 1 Experimental conditions

Φ	C/O	$X_{\text{n-decane}}$	X_{TMB135}	X_{O_2}	X_{Ar}	TFRa/(mL/min)
2.0	0.75	0.00	1.00	6.00	93.00	1000.00
2.0	0.66	0.77	0.23	7.23	91.77	1000.00

注: a TFR 为总流量

替代燃料的供给是通过高压输液泵 (FL2200) 以 0.066 mL/mim (7.72 sccm 气相中) 液体正癸烷和 0.014 mL/min (2.28 sccm 气相中) 液体 TMB135 的速率来控制的。对于纯 TMB135 的低温氧化，供给速率是室温下 0.062 mL/min (10.00 sccm 气相中)。液体燃料首先在自制的汽化罐中汽化然后由载气 Ar 携带进入反应器。为了消除温度梯度，汽化罐至 JSR 反应器入口之间燃料进样段加热到 473 K。加热后的反应混合物的组成和稳定性通过气相色谱来验证。O_2 和 Ar 气体总流量通过精度为 ±0.5%的质量流量计 (MKS) 控制。JSR 反应器内目标温度通过控温仪 (HT60, Horst) 精确控制。实验用位于 JSR 球内中心位置的 K 型热电偶测量反应温度。每个实验都可观察到沿着反应器整个轴线均匀的温度和组分分布。

反应物种利用装备有 TCD 和 FID 检测器的气相色谱和气质联用仪来采样和分析。H_2, CO, CO_2 和甲烷使用装有进样阀和两个检测器的三根填充柱来分析。C_1-C_4 轻烃化合物定性定量通过 Al_2O_3-KCl 毛细色谱柱配合 FID 检测器来完成。含氧化合物和芳烃物质利用 HP-INNOWax 毛细色谱柱配合 FID 检测器检测。气相色谱的定性定量通过注入已知组分和含量的标气实现。在同一实验条件下每个实验点至少采样 3 次来保证实验的可靠性和重复性。FID 和 TCD 检测器的检测极限分别是 10^{-7} 和 10^{-5}。主要物种和中间体的实验误差分别是 ±5%和 ±10%。实验装置如图 1 所示。

1.2 动力学模型建立

基于本文实验观测结果和已有的 Diévart 等 [14] 提出的 TMB135 模型和 Herbinet 等 [15] 提出的正癸烷模型，本文发展了替代燃料低温氧化的动力学模型。上述的模型除了 TMB135 自由基和正癸烷相关的反应，缺乏许多在本文中观测到的新的中间物种的基元反应。鉴于这种情况，本模型融合了以下的子机理：Dagaut 等 [16] 针对对二甲苯 JSR 氧化提出的对二甲苯子机理、Honnet 等 [17] 在层流非预混火焰提出的 1,2,4- 三甲苯子机理、Darcy 等 [18] 在宽温度范围针对点火延迟提出的正丙苯子机理和 Man 等 [19] 在反射式激波管中针对点火延迟时间提出的正丙醇和异丙醇子机理。本模型包含 975 种物种和

5920 个基元反应。TMB135 和替代燃料的低温氧化模拟是在 Chemkin-II 软件 [20]PSR 模块中进行的。在等温等压前提下，Chemkin 模拟采用稳态求解器来计算。点火延迟采用 Chemkin 中的 Closed Homogeneous Batch Reactor 模块模拟，采用固定体积解能量方程的模式，取 OH 浓度上升到最大值的一半时所对应的时间为点火延迟时间。

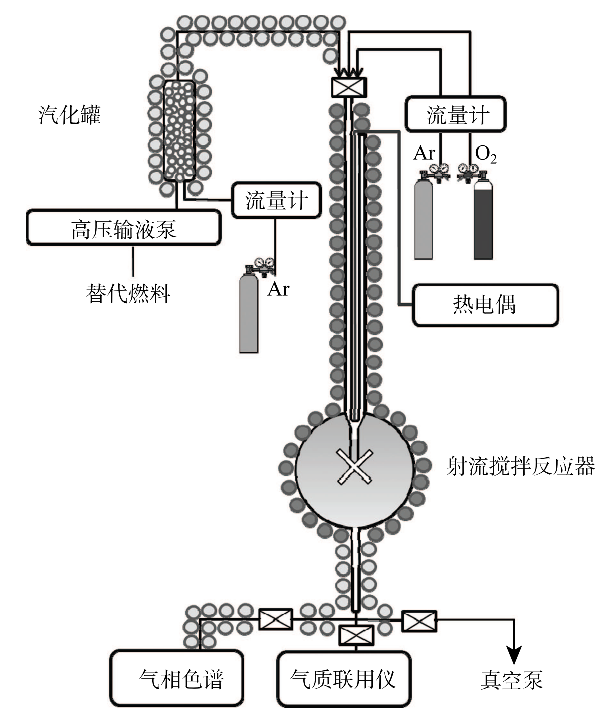


图 1 替代燃料低温氧化装置示意图

Fig. 1 Eperimental apparatus for the low-tempreature oxidation of surrogate fuel

3.1 实验和模拟结果对比

图 2~5 为两种工况条件下的实验和模拟结果对比。从图中可以看出，本文模型可以很好地模拟实验中所检测到的物种。纯 TMB135 的氧化特性与替代燃料明显不同。图 2 显示了两反应物的摩尔分数随温度变化曲线。对于纯 TMB135，在低于 925 K 几乎没有任何反应。这与 Diévart 等 [14] 报道的 TMB135 在低于 930 K 几乎没有反应活性一致。替代燃料中的 TMB135 氧化在 550 到 750 K 展示出负温度系数 (NTC) 特性即在 650 K 达 55%最大转化率。上述对比结果表明正癸烷的加入通过释放 H 原子和烷基自由基对 800K 以下的 TMB135 氧化起促进作用。替代燃料中 TMB135 氧化第二个起始反应温度在 800 K，这比纯 TMB135 的起始氧化温度低 125 K。Lenhert 等 [21] 在甲苯的低温氧化研究中添加 C_6-C_7 烷烃也存在类似的促进效应。如图 2 所示，正癸烷的转化曲线存在类似替代燃料中 TMB135 的摩尔分数曲线。正癸烷在 650 K 最大的转化率 77%，与

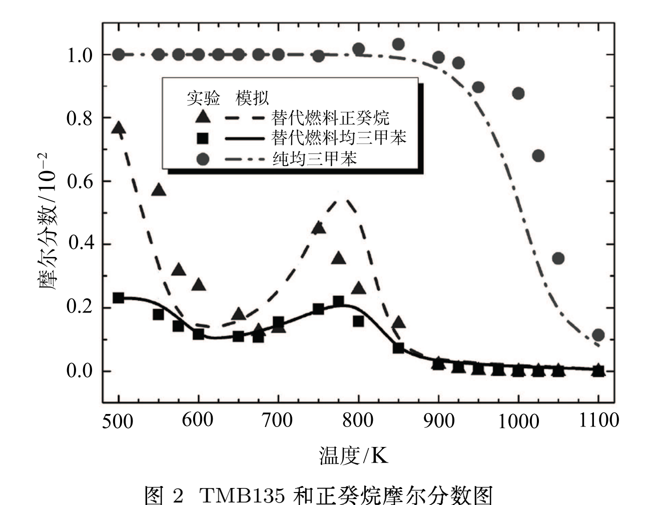


图 2 TMB135 和正癸烷摩尔分数图

Fig. 2 Mole fraction profiles of TMB135 and n-decane

表2 模型中间体名称及结构

Table 2 Names and Strutures of intermediates

Species name	Structure	Species name	Structure
TMB135		3,5-dimethylbenzyl	
3,5-dimethylphenol	OH	3,5-dimethylphenacyl	O
TMB124		n-propylbenzene	
1,2-bis(3,5-dimethylphenyl) ethane		3,5-dimethylbenzaldehyde	H O
3,5-dimethylphenethyl		3,5-dimethylstyrene	
dimethylbenzoxy	O	m-xylene	
dimethylphenyl		3-methylbenzoxy	O
p-xylene		ethylbenzene	
toluene		benzyl	
methylphenyl		phenol	OH
benzene		n-decane	
decylperoxy		decyl	

Herbinet 等 [15] 有关纯正癸烷 NTC 特性研究在 675 K 转化率达最大值 80%接近。这表明 TMB135 的存在一定程度上抑制了正癸烷的氧化，Herbinet 等 [15] 报道了甲苯对正癸烷氧化类似的抑制效应。本文模型同时很好地模拟正癸烷和 TMB135 实验结果。本文模型涉及到的重要中间体名称、结构分别见表 2。

如图 3 所示，本模型很好地重现 H_2, CO 和 CO_2 实验结果。纯 TMB135 中 H_2 的生成过程没有观察到 NTC 特性，亚琛替代燃料亦存在类似的趋势。H_2 生成起始温度在替代燃料和纯 TMB135 氧化中分别是 850 K 和 1000 K。为了同时比较纯 TMB135 和亚琛替代燃料两过程的中间体形成，分别定义 Y_N 和 Y_S 为中间体峰值浓度与 TMB135 入口处摩尔分数的比值。替代燃料的 $Y_{H2,S}$ (1.50) 是纯 TMB135 的 $Y_{H2,N}$ (0.57) 2.6 倍，这是由于替代燃料中正癸烷更易脱氢生成 H_2。CO 是富燃条件的主要产物，而由于反应环境缺氧 CO_2 所占比例相对较低。替代燃料氧化过程中 CO 和 CO_2 生成量受到正癸烷的 NTC 效应影响。CO 和 CO_2 同时在 650 K 同时达峰值摩尔分数 1.5×10^{-2} 和 3.6×10^{-3}。温度在 NTC 区域外，CO 和 CO_2 峰值生成量随着温度升高到 1100 K 逐渐增加到第一个峰值的 4 倍。对于 TMB135 氧化过程，800 K 以下没有观测到 CO 和 CO_2 的 NTC 特性，且 CO 和 CO_2 的起始生成温度增大到 1000 K。替代燃料的 $Y_{CO,S}$ (21.00) 和 $Y_{CO_2,S}$ (1.14) 分别 6 倍和 4 倍于纯 TMB135 的 $Y_{CO,N}$ (3.34) 和 $Y_{CO_2,N}$ (0.28)。比较结果表明亚琛替代燃料中 H_2, CO 和 CO_2 主要是通过正癸烷的单分子解离等形成的。

图 4 总结了具有代表性的轻烃和含氧化合物中间体的实验和模拟结果。在 NTC 区域值得一提甲烷的生成几乎没有受到掺入的正癸烷影响。如图 4(a) 所示，纯 TMB135 的 $Y_{CH_4,N}$ (0.32) 明显的小于亚琛替代燃料的 $Y_{CH_4,S}$ (3.40)。在替代燃料氧化过程中，添加的正癸烷通过 C-C 键断裂方式生成大量的甲基自由基促进甲烷的形成。替代燃料中 C_3H_6, nC_4H_8, CH_3CHO 和 C_2H_3CHO 中间体的峰值在 800 K 上温度区间分别是 1.7×10^{-4}, 4.2×10^{-4}, 4.6×10^{-4} 和 1.0×10^{-3}。相比于其在 800 K 上，C_3H_6, nC_4H_8 和 C_2H_3CHO 对应的峰值在 NTC 温度区间分别降低了 37%, 37%和 66%。然而与高于 800 K 区间数值，CH_3CHO 峰值浓度在低于 800 K 的 NTC 区间增加了 2.8 倍。作为实际航空燃料在燃烧过程中产生的最主要的空气污染物之一，CH_3CHO 更容易在低温的 NTC 区间生成。根据反应速率分析，替代燃料氧化中 CH_3CHO 异常的排放特性原因是来自于添加的正癸烷的 C_3H_5-s 中间物过度产生，该中间体是 CH_3CHO 主要来源。形成鲜明对比的是 C_3H_6, nC_4H_8 和 C_2H_3CHO 的形成在高温下动力学有利形

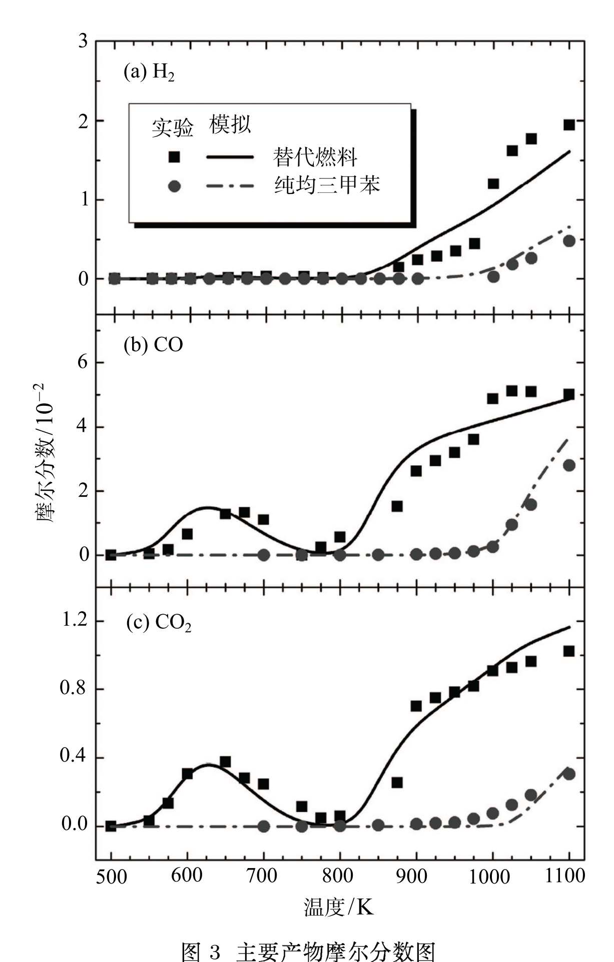


图 3 主要产物摩尔分数图

Fig. 3 Mole fraction profiles of the main products

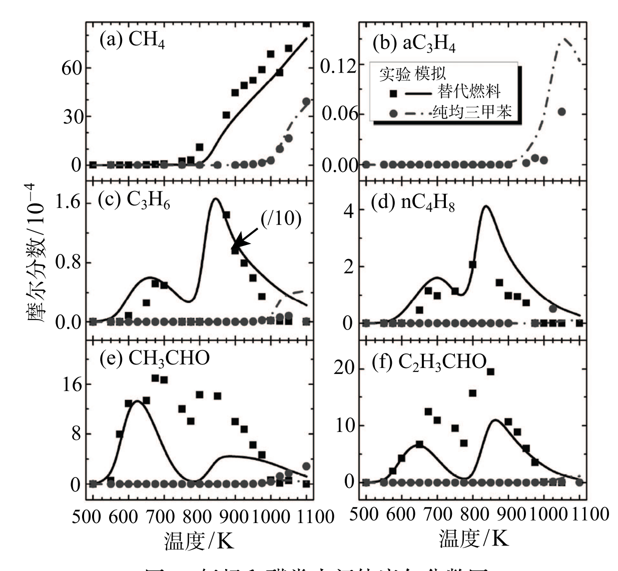


图 4 轻烃和醛类中间体摩尔分数图

Fig. 4 Mole fraction profiles of light hydrocarbons and aldehydes

成。丙二烯 (aC_3H_4) 仅仅在高于 950 K 的纯 TMB135 中产生。替代燃料的 NTC 效应可归因于添加的高碳数烷烃如正癸烷在低温下的氧化放热效应导致其他产物、中间体和产物发生改变 [22]。与纯 TMB135 相比，本模型对替代燃料中 C_3H_6，CH_3CHO 和 C_2H_3CHO 生成预测偏低。这与本模型中正癸烷子机理来自于 Herbinet 等人有关系，Herbinet 等 [15] 在甲苯和正癸烷混合燃料实验中模拟轻烃和醛类得到了类似的模拟值偏低的趋势。

图 5 展示实验中主要芳烃化合物如邻二甲苯 (m-xylene)、乙苯 ($C_6H_5C_2H_5$)、甲苯 ($C_6H_5CH_3$) 和苯 (C_6H_6) 实验和模拟结果。温度高于 1000 K 后在纯 TMB135 中芳烃化合物的浓度明显上升的现象并未在替代燃料氧化过程出现，这因为正癸烷对芳烃化合物的生成有抑制作用。受到正癸烷 NTC 效应影响，亚琛替代燃料在低于 800 K 时主要芳烃化合物的浓度为 m-xylene (1.6×10^{-4} 在 675 K), C_6H_6 (7.4×10^{-5} 在 675 K) 和 $C_6H_5CH_3$ (4.9×10^{-5} 在 650 K). 上述物种 C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ 和 m-xylene 在高于 800 K 时浓度分别为 3.9×10^{-4}, 8.1×10^{-5} 和 1.9×10^{-4} 分别在 1000, 900 和 800。与替代燃料结果相比，在纯 TMB135 中温度低于 800 K 既没有芳烃化合物生成也没有观测到 NTC 效应。直到温度升高到 950 K，芳烃中间体随着温度的升高而大量的生成。如图 5 所示，亚琛替代燃料中 $Y_{\mathrm{m-xylene,S}}$ (2.70%) 在 1050 K, $Y_{\mathrm{C_6H_5C_2H_5,S}}$ (0.45%) 在 1100 K, $Y_{\mathrm{C_6H_5CH_3,S}}$ (2.48%) 在 1100 K 和 $Y_{\mathrm{C_6H_6,S}}$ (7.87%) 在 1100 K 数值都小于纯 TMB135 燃料中相应的 $Y_{\mathrm{m-xylene,N}}$ (4.60%) 在 1050 K, $Y_{\mathrm{C_6H_5C_2H_5,N}}$ (0.88%) 在 1100 K, $Y_{\mathrm{C_6H_5CH_3,N}}$ (7.52%) 在 1100 K 和 $Y_{\mathrm{C_6H_6,S}}$ (8.89%) 在 1100 K。上述对比结果证明 C_6H_6, $C_6H_5CH_3$ 和 m-xylene 的产生主要来源 TMB135 氧化，部分来自正癸烷氧化。本模型对亚琛替代燃料预测结果较实验值普遍偏低尤其是 m-xylene。值得指出的是模拟和实验值差距随着温度的升高逐渐减小。这是由于本模型采用的 TMB135 子机理来源 Diévart 等 [14] 提出的模型速率常数是基于高于 1000 K 的实验结果，且其模拟结果也较实验值低。这导致本模型低估低温 TMB135 实验值。另外，物种速率常数的不确定性亦会引起模拟与实验的偏差。因本模型是首个尝试在亚琛替代燃料富燃 NTC 温度区间对其进行全面模拟的动力学模型，因此，本模型的发展优化迫切需要更加全面的实验数据和关键基元反应的高精度量化计算。

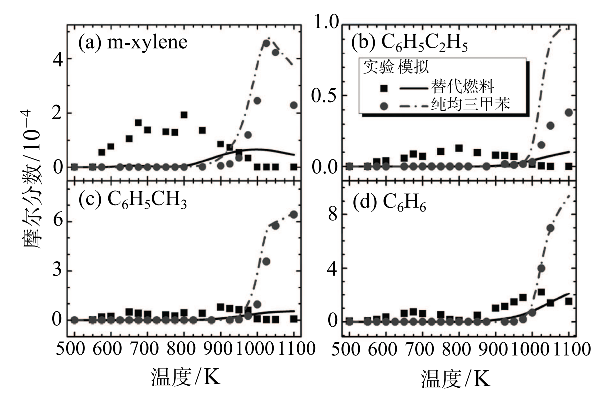


图 5 芳烃中间体摩尔分数图

Fig. 5 Mole fraction profiles of aromatic species

3.2 敏感性和反应速率分析

为了寻找影响 TMB135 和正癸烷氧化过程的关键步骤，利用本模型对模拟结果进行了局部敏感性分析，结果如图 6、7 所示。敏感性分析结果表明 OH 自由基参与的基元反应在替代燃料和纯 TMB135 氧化过程中扮演关键作用。通过 OH 自由基的 TMB135 侧链甲基 H 提取反应是促进替代燃料中 TMB135 消耗的最敏感的基元步骤；而同一反应对纯 TMB135 氧化消耗却起抑制作用。通过 OH 自由基的 TMB135 苯环上 H 提取反应对上面两种情况都起促进氧化的效应。对于纯 TMB135 氧化，$CH_2CO+OH=CH_2OH+CO$ 该反应是促进氧化解离最敏感的基元步骤。然而，同一反应对于亚琛替代燃料中 TMB135 的消耗却起相反的抑制作用。

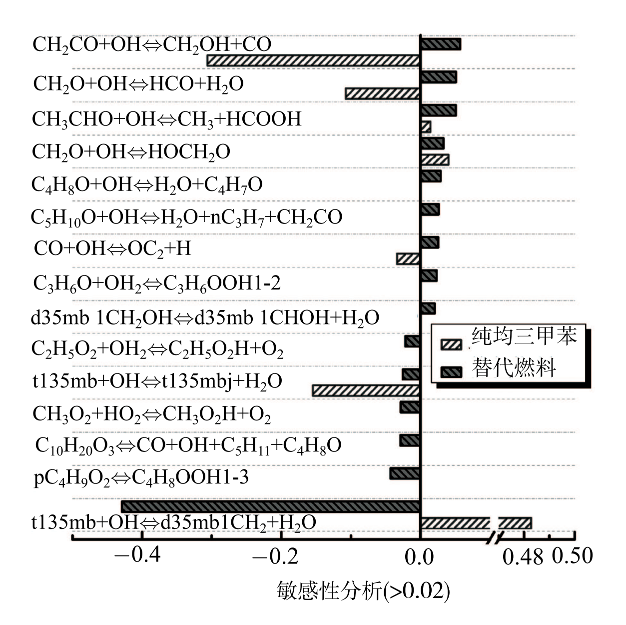


图 6 TMB135 在纯燃料 (1000 K, 43%转化率) 和替代燃料 (585 K, 40%转化率) 敏感性分析结果

Fig. 6 Sensitivity analysis of TMB135 oxidation under pure and mixed conditions, corresponding to 1000 K, 43% and 585 K, 40% conversion, respectively

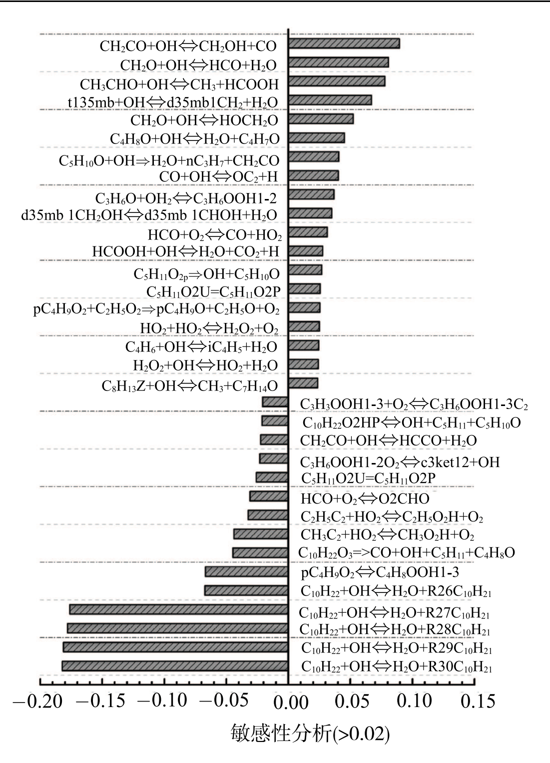


图 7 替代燃料中正癸烷 (585 K, 80%转化率) 敏感性分析结果

Fig. 7 Sensitivity analysis of n-decane oxidation, corresponding to 585 K, 80% conversion

图 8 给出了纯 TMB135 燃料 (43%转化率在 1000 K) 和亚琛替代燃料中 TMB135(40%转化率在 585 K) 的反应速率分析结果。对于纯 TMB135 (84%) 和替代燃料的 TMB135 (93%), TMB135 最主要的消耗途径是通过苄基氢原子的提取反应生成 3.5- 二甲基苄基 (3,5-dimethylbenzyl) 自由基基元步骤。这一消耗通道与 TMB135 在火焰实验条件完全不同 [14], 在相同的转化率火焰中 TMB135 的单分子解离反应占据主导地位。

纯 TMB135(10%) 另一重要氧化消耗途径是 TMB135 与 H 原子的复分解反应生成邻二甲苯。与此形成鲜明对比的是替代燃料中仅有不到 1%的 TMB135 通过上述路径生成邻二甲苯。类似 TMB135 反应路径分析结果, 如图 9 所示的正癸烷反应速率分析表明正癸烷与氧气反应脱氢生成正癸基是正癸烷第一步氧化的主要通道。正癸烷更倾向于脱除仲氢原子原子而不是伯氢原子。尽管本模型考虑了从苯环上的 H 提取反应, 但该反应在 TMB135 氧化过程中只起微乎其微作用。

纯 TMB135 和替代燃料中各自的 3,5- 二甲基苄基中间体进一步的氧化消耗路径差异巨大。纯

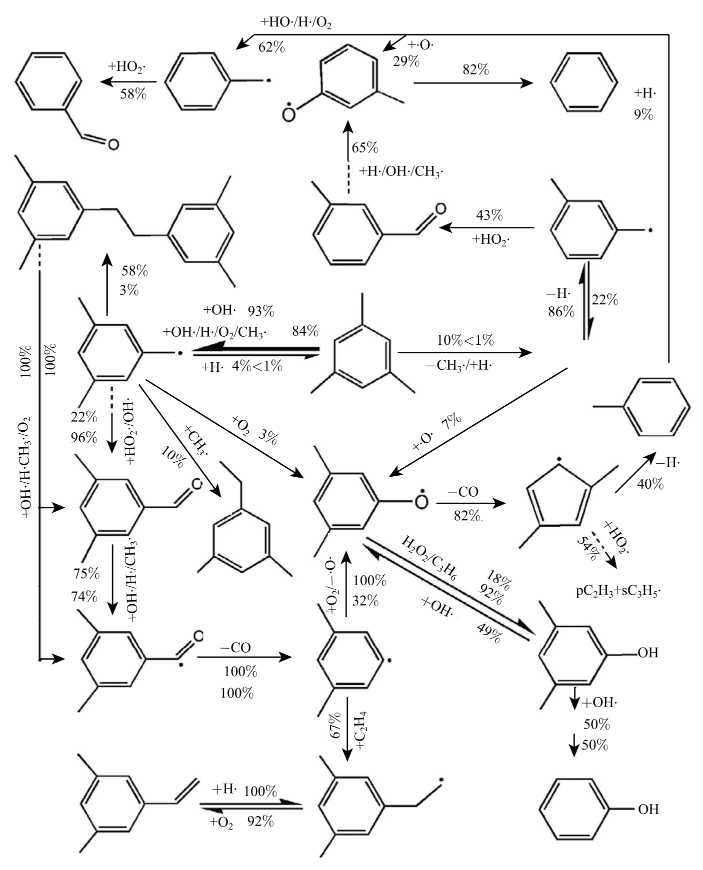


图 8 TMB135 在纯 TMB135(43%转化率在 1000 K) 和替代燃料 (40%转化率在 585 K) 的反应路径图

Fig. 8 ROP analysis of TMB135 oxidation in neat TMB135 and Aachen surrogate (italic), corresponding to 1000 K (43% conversion) and 585 K (40% conversion), respectively

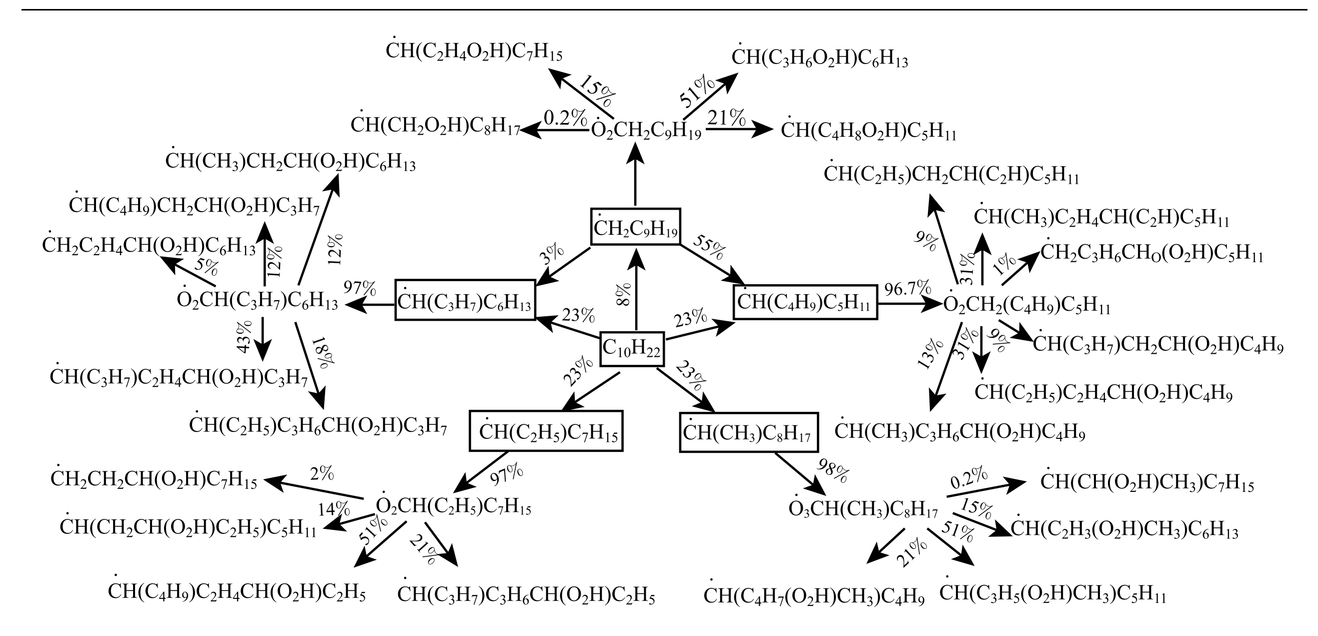


图 9 替代燃料中正癸烷 (585 K, 80%转化率) 反应路径图

Fig. 9 Consumption pathways for n-decane oxidation in surrogate (585 K, 80% conversion)

TMB135 燃料中，58%的 3,5- 二甲基苄基通过复合反应生成联苯化合物。 这与 Diévart 等人 [14] 将近一半来自于 TMB135 脱氢反应的 3,5- 二甲基苄基生成联苯化合物的结论一致。由于正癸烷的加入，替代燃料中的 96%的 3,5- 二甲基苄基主要反应渠道是与 HO_2 和 OH 自由基生成 3,5- 二甲基苯甲醛 (3,5-dimethylbenzaldehyde，$C_9H_{10}O$)，仅有 3%中间体生成联苯化合物。在纯 TMB135 燃料中，联苯化合物全部转化为 3,5- 二甲基苯甲醛和 3,5- 二甲基苯甲酰基 (3,5-dimethylphenacyl)。然而，两种情况下剩余的一小部分 3,5- 二甲基苄基可以和 H 原子反应生成 TMB135。综上所述，两种情况 3,5- 二甲基苯甲醛是共同的中间体，并不依赖于是否添加正癸烷和 NTC 效应。超过 74% 3,5- 二甲基苯甲醛通过 H 提取反应生成 3,5- 二甲基苯甲酰基自由基，该中间体绝大部分分解成间二甲苯基 (dimethylphenyl) 和 CO。

如图 8 反应速率分析结果所示，在纯 TMB135 和替代燃料之间另一个存在巨大差异的是间二甲苯基。对于替代燃料， 67%的间二甲苯基与乙烯复合生成 3,5- 二甲基苯乙基 (3,5-dimethylphenethyl)，然后该中间体进一步 100%脱氢生成 3,5- 二甲基苯乙烯。纯 TMB135 氧化过程中，间二甲苯基全部与 O 原子反应生成间二甲苯酰氧 (dimethylbenzoxy) 自由基，然而替代燃料仅有 32%的间二甲苯基通过上述反应路径消耗。在纯 TMB135 氧化过程中间二甲苯酰氧基在芳烃中间物的形成中起到非常重要的过渡作用。经过一系列基元步骤，44%的间二甲苯酰氧基最终转化成轻烃如丙炔和丙烯基自由基。另外，$C_6H_5CH_3$ 能够通过间二甲苯酰氧基 (33%) 解离生成，C_6H_6 经以下反应链 $C_6H_5CH_3$-(3- 甲基苯酰氧基)-C_6H_6 生成。与纯 TMB135 过程相比，替代燃料中几乎所有 (92%) 的间二甲苯酰氧基最终生成 3,5- 二甲基苯酚 (3,5-dimethylphenol) 和苯酚。TMB135 的总体氧化过程是通过与 OH 自由基和一系列反应的衍生自由基进行 H 提取反应。亚琛替代燃料中正癸烷在低温条件下通过提供 OH 自由基促进 TMB135 氧化。亚琛替代燃料中的 TMB135 芳烃化合物局限在 3,5- 二甲基苯甲醛和 3,5- 二甲基苯乙烯。与之形成对比，纯 TMB135 燃料氧化过程倾向生成更多的芳烃化合物如 3,5- 二甲基苯甲醛、3,5- 二甲基苯酚、苯酚、苯甲醛、甲苯和苯。这一现象可归因于替代燃料正癸烷的添加改变了 TMB135 反应路径，导致低温下芳烃化合物的生成减少。

3.3 点火延迟模拟

为了进一步验证本文的模型，我们模拟了 Rao 等 [23] 在压力范围为 0.1 MPa 和 0.5 MPa，不同当量比为 0.5、1.0 和 2.0 下的替代燃料点火延迟时间实验数据。

由图 10 可以看到，本文模型在替代燃料从贫燃到富燃条件的点火延迟时间的预测值总体上与实验值符合较好。在常压下，本模型的预测值与实验值符合很好。在高压下，模型预测值相较于实验值偏高。

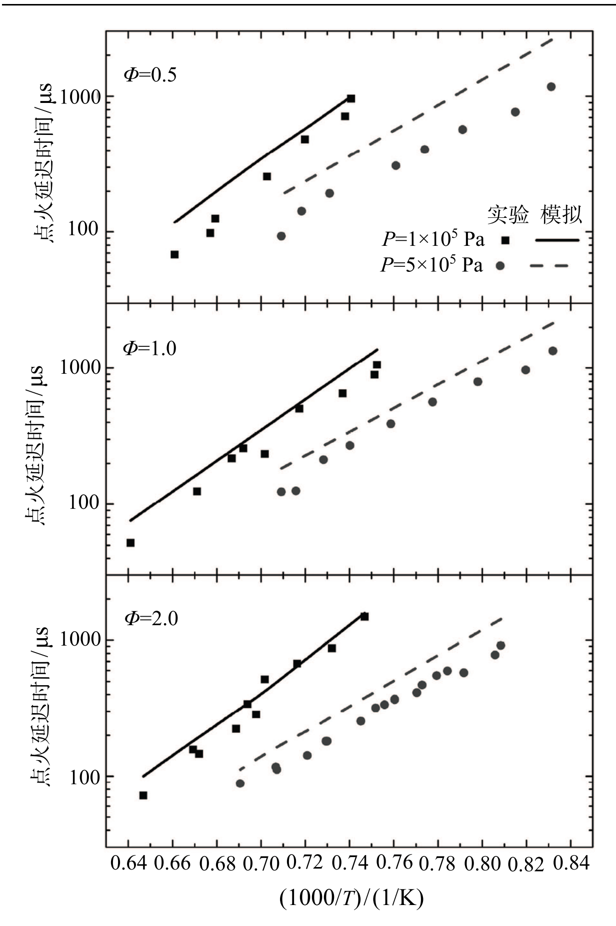


图 10 替代燃料在不同条件下的点火延迟实验图

Fig. 10 Ignition delay times of surrogate under different conditions

3 结 论

本文对纯 1,3,5- 三甲苯 (TMB135) 和亚琛替代燃料 (正癸烷/TMB135 混合物) 在富燃条件下射流搅拌反应器 (jet-stirred reactor) 中常压温度范围为 500~1100 K 的低温氧化展开研究。实验通过气相色谱和气质联用仪检测到包括轻烃、含氧化合物和芳烃在内的 29 种中间体。本文分析了亚琛替代燃料在低于 800 K 的负温度系数 (NTC) 区间的低温氧化特性。纯 TMB135 的中间体从 925 K 随温度增加而逐渐增大，而替代燃料的中间体浓度从 550 K 呈现双峰的分布。正癸烷的加入促进轻烃和含氧化合物的形成，抑制芳烃中间体生成。本文提出包含 975 种物种和 5920 个反应的动力学模型，模型很好地模拟了实验结果。反应速率分析表明替代燃料中的 TMB135 在 NTC 温度区间主要通过 OH 自由基的 H 提取反应氧化，而纯 TMB135 在高于 925 K 区间通过 H 原子、OH 和 CH_3 自由基的 H 提取反应氧化。TMB135 和 OH 自由基的复分解反应对亚琛替代燃料氧化起促进作用，而对纯 TMB135 氧化起抑制作用。上述实验和模拟结果对实际航空燃料在燃气轮机内的燃烧特性尤其是低温自动点火研究大有裨益。

参 考 文 献

[1] Edwards R, Maurice L Q. Surrogate Mixtures to Represent Complex Aviation and Rocket Fuels [J]. Journal of Propulsion and Power, 2001, 17: 461–466

[2] Dooley S, Won S H, Heyne J et al. The Experimental Evaluation of a Methodology for Surrogate Fuel Formulation to Emulate Gas Phase Combustion Kinetic Phenomena [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 1444–1466

[3] Dagaut P, Cathonnet M. The Ignition, Oxidation, and Combustion of Kerosene: A Review of Experimental and Kinetic Modeling [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32: 48–92

[4] Dagaut P, Bakali A E, Ristori A. The Combustion of Kerosene: Experimental Results and Kinetic Modelling Using 1- to 3-Component Surrogate Model Fuels [J]. Fuel, 2006, 85: 944–956

[5] Gehmlich R K, Kuo A, Seshadri K. Experimental Investigations of the Influence of Pressure on Critical Extinction Conditions of Laminar Nonpremixed Flames Burning Condensed Hydrocarbon Fuels, Jet Fuels, and Surrogates [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35: 937–943

[6] ZHANG Changhua, LI Bin, RAO Fan, et al. A Shock Tube Study of the Autoignition Characteristics of RP-3 Jet Fuel [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35: 3151–3158

[7] Seshadri K, Frassoldati A, Cuoci A, et al. Experimental and Kinetic Modeling Study of Combustion of JP-8, Its Surrogates and Components in Laminar Premixed Flows [J]. Combustion Theory and Modelling, 2011, 15: 569–583

[8] Jahangirian S, McEnally C S, Gomez A. Experimental Study of Ethylene Counterflow Diffusion Flames Perturbed by Trace Amounts of Jet Fuel and Jet Fuel Surrogates Under Incipiently Sooting Conditions [J]. Combustion and Flame, 2009, 156: 1799–1809

[9] Won S H, Dooley S, Dryer F L, et al. Kinetic Effects of Aromatic Molecular Structures on Diffusion Flame Extinction [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33: 1163–1170

[10] Won S H, Dooley S, Dryer F L, et al. A Radical Index for the Determination of the Chemical Kinetic Contribution to Diffusion Flame Extinction of Large Hydrocarbon Fuels [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 541–551

[11] Won S H, Dooley S, Dryer F L, et al. 48th AIAA Aerospace Sciences Meeting [R]. Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 2010: 197

[12] Roubaud A, Minetti R, Sochet L R. Oxidation and Combustion of Low Alkylbenzenes at High Pressure: Comparative Reactivity and Auto-Ignition [J]. Combustion and Flame, 2000, 121: 535–541

[13] Bikas G, Kinetic Mechanisms for Hydrocarbon Ignition [D]. RWTH Aachen University, Aachen, Germany, 2001

[14] ZHU Yangye, LI Sijie, Davidson D F, et al. Ignition Delay Times of Conventional and Alternative Fuels Behind Reflected Shock Waves [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35: 241–248

[15] Diévart P, Kim H H, Won S H, et al. The Combustion Properties of 1,3,5-Trimethylbenzene and a Kinetic Model [J]. Fuel, 2013, 109: 125–136

[16] Brezinsky K. The High-Temperature Oxidation of Aromatic Hydrocarbons [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1986, 12: 1–24

[17] Gudiyella S, Brezinsky K. High Pressure Study of 1,3,5-Trimethylbenzene Oxidation [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 3264–3285

[18] Ji C, Dames E, Wang H et al. Propagation and Extinction of Benzene and Alkylated Benzene Flames [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 1070–1081

[19] HUI Xin, Das A K, Kumar K, et al. Laminar Flame Speeds and Extinction Stretch Rates of Selected Aromatic Hydrocarbons [J]. Fuel, 2012, 97: 695–702

[20] Herbinet O, Husson B, Ferrari M, et al. Low Temperature Oxidation of Benzene and Toluene in Mixture With n-Decane [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34: 297–305

[21] Gaïl S, Dagaut P. Experimental Kinetic Study of the Oxidation of p-xylene in a JSR and Comprehensive Detailed Chemical Kinetic Modeling [J]. Combustion and Flame, 2005, 141: 281–297

[22] Honnet S, Seshadri K, Niemann U, et al. A Surrogate Fuel for Kerosene [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32: 485–492

[23] Darcy D, Nakamura H, Tobin C J, et al. A High-Pressure Rapid Compression Machine Study of n-propylbenzene Ignition [J]. Combustion and Flame, 2014, 161: 65–74

[24] MAN Xingjia, TANG Chenglong, ZHANG Jiaxiang, et al. An Experimental and Kinetic Modeling Study of n-propanol and i-propanol Ignition at High Temperatures [J]. Combustion and Flame, 2014, 161: 644–656

[25] Kee R J, Rupley F M, Miller J A. A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics [R]. Sandia Report: SAND 89-8009B [J]. 1989

[26] Lenhert D B, Miller D L, Cernansky N P, et al. The Oxidation of a Gasoline Surrogate in the Negative Temperature Coefficient Region [J]. Combustion and Flame, 2009, 156: 549–564

[27] ZHANG Yu, Boehman A L. Autoignition of Binary Fuel Blends of n-heptane and C_7 Esters in a Motored Engine [J]. Combustion and Flame, 2012, 159: 1619–1630

[28] RAO Fan, LI Bin, ZHANG Changhua, et al. Shock-Tube Study of the Ignition of Gas-Phase 1,3,5-Trimethylbenzene in Air [J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 6707–6713